

RELACIÓN INICIADOR-EMULSIFICANTE EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN. SISTEMA AGUA-NF10-NFS-PERSULFATO DE AMONIO-ACRILATO DE BUTILO

C. X. Villegas-Pañeda*, J. Gracia-Fadrique

*Departamento de Fisicoquímica, Laboratorio de Superficies.# 104, edificio B, Facultad de Química, UNAM.
Cd.. Universitaria, México, D.F. CP 04510. ximena.vip@gmail.com*

Abstract

Este trabajo muestra la influencia del iniciador en la solubilidad de un tensoactivo del tipo no iónico etoxilado y por lo tanto en la reacción de polimerización en emulsión para el sistema: Agua-NF10-NFS-Persulfato de Amonio-Acrilato de Butilo. Se construyó el diagrama de equilibrio de fases líquido-líquido, a partir de soluciones de NF10 con diferentes concentraciones (1-10% m/v), con y sin la presencia del iniciador. Así mismo se presenta un segundo diagrama con la mezcla de emulsificantes (NF10-NFS). El primero muestra una disminución en el punto crítico de solubilidad inferior (P.C.S.I.) y en el segundo diagrama se observa un efecto de hidrotropía. El PCSI permite seleccionar las condiciones de operación del reactor.

Introducción

Una emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de gotas. El líquido circulante es la fase continua o externa. La polimerización en emulsión comprende una fase acuosa que es una mezcla de disolvente emulsificante e iniciador y una fase dispersa que es el monómero. La fase continua se caracteriza por ser parcialmente miscible con los monómeros, mantiene baja la viscosidad del sistema y actúa como agente de transferencia de calor, el iniciador y el emulsificante son solubles en esta fase que generalmente es agua. La reacción se lleva a cabo en agua, con peróxidos solubles en la misma pero en lugar de agregarle un agente de suspensión, se añade un emulsificante. En esas condiciones el monómero se emulsifica, formando microgotas que quedan estabilizadas por el emulsificante durante todo el proceso de la polimerización, y forman un látex de aspecto lechoso, del cual se hace precipitar el polímero rompiendo la emulsión. El interior de la micela provee el lugar necesario para la polimerización. La polimerización en emulsión siempre se lleva a cabo por medio de radicales libres.

El iniciador genera radicales libres, producidos por descomposición térmica o por reacción redox. Pueden ser: solubles en agua, solubles en aceite y del tipo redox. En la polimerización en emulsión se usa comúnmente el ión persulfato, en forma de persulfato de potasio, sodio o amonio. Es soluble en agua e insoluble en soluciones de agua-monómero, se descompone en la fase acuosa y da iones sulfatos en forma de radicales libres, los cuales dan inicio a la polimerización en la fase acuosa y en la fase monómero-polímero después de fundirse.

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

1. Diagramas de equilibrio de fases Agua-NF10-NFS y Agua-NF10-NFS-Persulfato de Amonio

Se prepararon soluciones de nonil fenol NF10 en concentraciones comprendidas entre 1 a 10% m/v, que colocadas en un tubo y bajo agitación constante se incrementó su temperatura, hasta observar la segregación de la solución al alcanzar la temperatura de enturbiamiento (inicia el cambio de fases en la solución). Se construyeron dos diagramas de equilibrio de fases temperatura vs. composición, con y sin la presencia de iniciador, respectivamente. El PCSI sin presencia de iniciador es de 5% m/v y en presencia del iniciador es de 4% m/v.

2. Reactor y reacciones de polimerización en emulsión

Se efectuaron 10 reacciones. En el reactor enchaquetado de 250 ml se instalan el condensador, el termómetro y el sistema de adición del monómero (dosificador). Se utilizó una carga para el reactor de 200 ml de solución NF10, con 2 ml de NFS. El iniciador se añadió al mismo tiempo que se inició la adición del monómero a un gasto constante de 20ml/h durante dos horas. Se toman alícuotas de 3 ml cada 15 minutos para hacer la determinación del porcentaje de sólidos de la reacción y del porcentaje de conversión, al finalizar la reacción, se mantiene el reactor en agotamiento durante una hora, y después se deja enfriar la emulsión a temperatura ambiente manteniendo agitación constante.

3. Caracterización del látex obtenido

a. Determinación del porcentaje de sólidos y del porcentaje de conversión

El porcentaje de sólidos se calcula mediante métodos gravimétricos a partir de los datos obtenidos de las muestras tomadas cada 15 minutos durante la reacción.

b. Determinación del tamaño de partícula:

La distribución del tamaño de partícula se determinó mediante un dispersor óptico (NANOSIZER ZS).

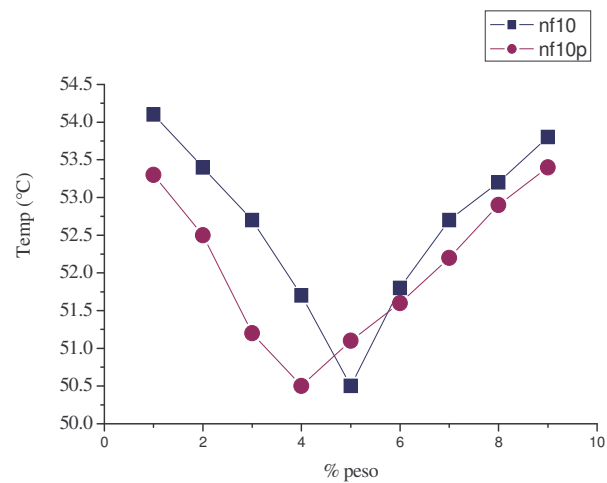
c. Determinación de la tensión superficial

Se determinó mediante el uso de un aparato de presión máxima de burbuja. (Sensa-Dyne)

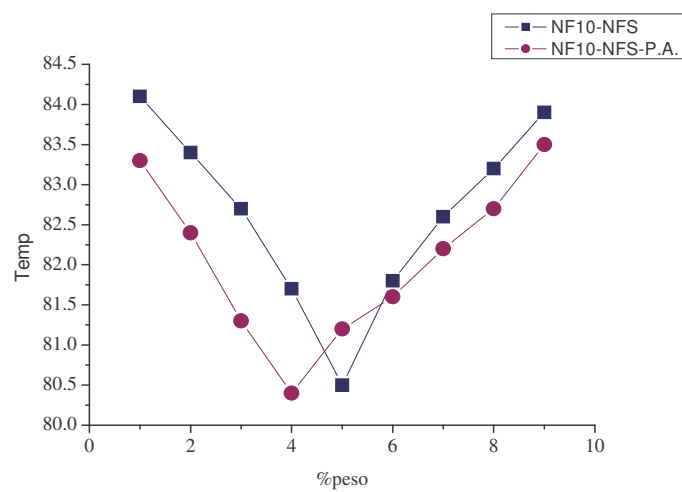
Resultados:

Comparación de las curvas de solubilidad para los dos sistemas, uno en presencia de iniciador y el otro sin iniciador

Grafica 1
NF10
Datos con persulfato y sin persulfato



Grafica 2
Mezcla de tensoactivos
Datos con persulfato y sin persulfato



1.Caracterización del látex obtenido

Reacción # 8

Reactor de 250 ml

Monómero: acrilato de butilo = 40 ml

T= 80 °C

NF10 (4%) – NFS (1.5 ml)

Iniciador: Persulfato de amonio = 0.05g

Velocidad= 20ml/h

Tiempo de adición = 2 horas

Tiempo de agotamiento= 1 hora

Tabla 1
Porcentaje de sólidos totales

#	θ	charola	ch+m hum	ch +m seca	m hum	m seca	% Sólidos	% Conv
	min	g	g	g	g	g		
1	15	20.1850	21.9800	20.3318	1.7950	0.1468	8.1783	38.7714
2	30	20.5156	22.3085	20.6984	1.7929	0.1828	10.1969	48.5880
3	45	23.1877	24.8684	23.4006	1.6807	0.2129	12.6673	60.6020
4	60	14.2652	16.1554	14.5535	1.8902	0.2883	15.2524	73.1730
5	75	14.1440	15.9093	14.4561	1.7653	0.3121	17.6797	84.9774
6	90	23.0751	25.0572	23.4416	1.9821	0.3665	18.4905	88.9202
7	105	20.5204	22.4191	20.8822	1.8987	0.3618	19.0551	91.6662
8	120	23.5235	25.5265	23.9162	2.0030	0.3927	19.6056	94.3430
9	135	22.7571	24.6803	23.1469	1.9232	0.3898	20.2683	97.5658
10	150	22.2358	23.7515	22.5483	1.5157	0.3125	20.6175	99.2642

Conclusiones:

El diagrama de equilibrio de fases para el sistema, Agua-NF10-NFS-Persulfato de Amonio-Acrilato de Butilo, con base en el punto crítico de solubilidad inferior (PCSI), determina las condiciones óptimas de composición y temperatura, donde están definidos los límites de solubilidad e insolubilidad. El sistema original presenta un PCSI de 50 °C y una concentración de 5% en peso. Al introducir una mezcla de emulsificantes (NF10 y NFS) se evita la segregación de fases y existe la posibilidad de desplazar la curva de puntos de enturbiamiento a temperaturas mayores, obteniéndose un aumento en la temperatura de 50 °C hasta 80°C. Si se construye el diagrama de fases para el sistema Agua-NF10 o Agua-NF10-NFS, el PCSI se sitúa en la concentración de 5% en peso. Para los dos sistemas, en presencia de iniciador, el PCSI se mueve a menores concentraciones. Se determinó la relación iniciador vs. tamaño de partícula, al disminuir la cantidad de persulfato de sodio en la reacción el tamaño de partícula del polímero aumenta y viceversa. Se deben usar menores cantidades de iniciador para obtener una emulsión estable y un polímero de mayor peso molecular. Se obtuvo una mayor concentración de sólidos y una mayor conversión en el reactor al aumentar el volumen de monómero adicionado en cada reacción.

Referencias:

Tesis:

- ✓ L. Salgado V; V. Solís O. “Polimerización en emulsión sobre diagramas de fases, sistema agua-acrilato de butilo-tensoactivos”. UNAM. MÉXICO, D.F, 2005.
- ✓ O. Torreblanca C. “Polimerización en emulsión y termodinámica de tensoactivos en solución: Agua-Acetato de vinilo-Emulsificante(s)”. Tesis de Maestría. UNAM, 2003

Libros:

- ✓ G. Odian. *Principles of polymerization*, Wiley. USA,1981
- ✓ E. Hamielec; H. Tobita. *Polymerization Process*, Ullman’s Enciclopedia of Industrial Chemistry. Vol A21. VCH Publishers Inc., 1992
- ✓ N. Dotson; A.R Galván; R.L Lawrence; M. Tirrell. *Polymerization Process*, VCH Publishers Inc. New.York, 1992
- ✓ F. W. Billmeyer. *Textbook of polymer chemistry* 2a edición. Interscience Publishers Inc, 1957.